2024年9月24日

従来と真逆の合成戦略により8の字型分子構造を構築
～キラル有機材料の開発に役立つ基盤技術として期待～

【本研究のポイント】

・平面 π 共役分子[注1)]の骨格内部の結合を開裂する新たな合成法を開発した。
・これにより、8の字型構造を有する非平面 π 共役分子を簡便かつ大スケール、高エナンチオ選択的[注2)]に合成することが可能となった。
・本成果はキラル[注2)]有機材料を開発するための基盤技術として期待できる。

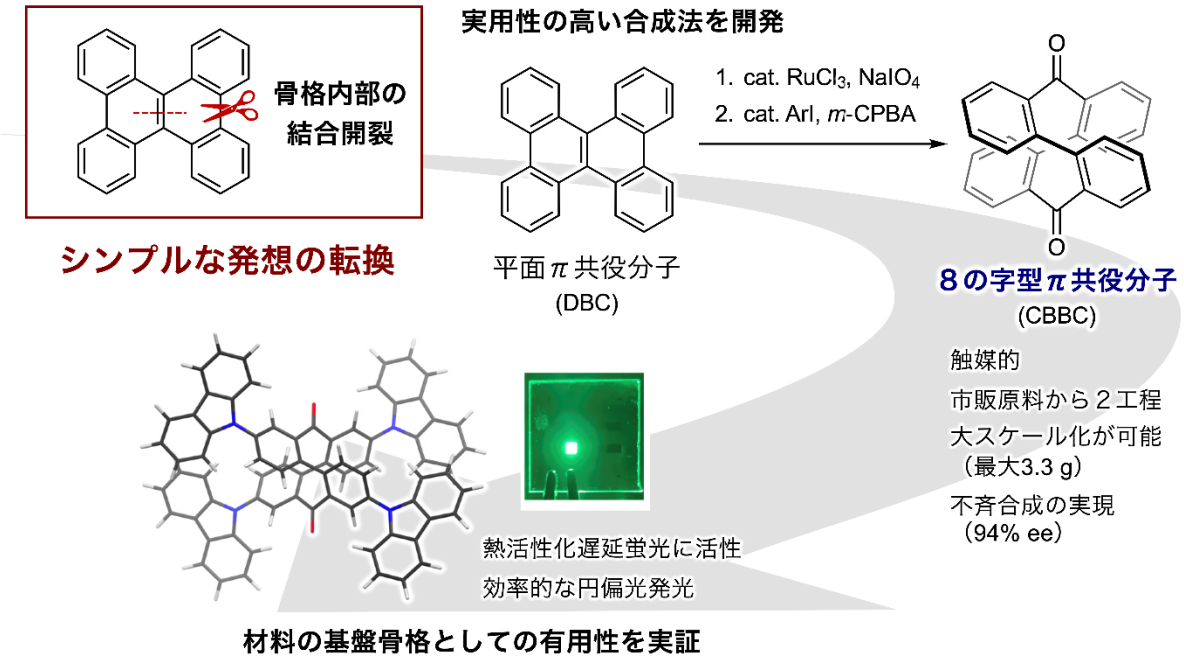
【研究概要】

名古屋大学大学院工学研究科の福井 識人 講師らの研究グループは、平面 π 共役分子の骨格内部の結合を開裂するという独自の合成戦略に基づき、8の字型構造を有する非平面 π 共役分子の実用的合成法を開発しました。

8の字型にねじれた構造をもつキラル π 共役分子は、汎用されるキラル π 共役分子と比べて高い対称性の構造を有します。この構造的特徴のため、8の字型 π 共役分子は優れた円偏光発光[注3)]特性を示し、3D ディスプレイ材料や暗号通信材料の基盤骨格として有望です。しかし、8の字型 π 共役分子は合成の標的としてはくせ者で、その骨格構築を従来のボトムアップ型合成戦略[注4)]に基づく部分骨格同士の結合形成によって実施する場合、大量合成と不斉合成[注2)]のいずれもが困難でした。

本研究では、平面 π 共役分子の骨格内部の結合を切るという、従来とは真逆の合成戦略によって、8の字型 π 共役分子を市販の原料から簡便かつ大スケール、高エナンチオ選択的に合成することに成功しました。さらには、得られた分子を変換することで熱活性化遅延蛍光[注5)]と高効率な円偏光発光特性を両立する新材料を開発しました。本研究成果は、8の字型 π 共役分子の構造特異性を活かした材料開発を進める上での基盤技術として期待できます。

本研究成果は、2024年9月24日(日本時間)付で米国科学誌「Journal of the American Chemical Society」オンライン版に掲載されます。



【研究背景と内容】

π 共役分子は主に sp^2 炭素[注6)]によって構成されるため、一般に平面構造を示します。しかし、適切に歪みを与えれば3次元に広がった非平面構造が実現できます。これまで、球やお椀、らせん、輪といった様々な形状の非平面 π 共役分子が創出されるとともに、その構造的特徴を活かした機能開拓が幅広い分野で進められてきました（図1）。

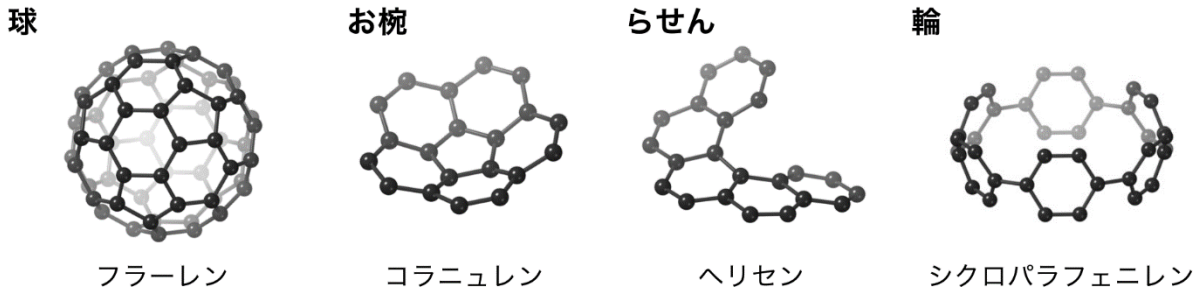


図1 広く用いられる非平面 π 共役分子

8の字型にねじれた非平面 π 共役分子は D_2 対称[注7)]なキラルな構造を有し、ヘリセンやビナフチルといった汎用されるキラルな非平面 π 共役分子よりも対称性が高いという特徴があります。この構造的特徴は物性面にも反映され、優れた円偏光発光特性を示します。そのため、8の字型 π 共役分子は 3D ディスプレイ材料やセキュリティプリント材料の基盤骨格として期待されています。

一方で、8の字型 π 共役分子は合成化学的には挑戦的な対象です（図2）。従来の有機合成ではボトムアップ型合成戦略と呼ばれる手法を採用し、標的分子の構造をその部分構造を逐次的につなげることで構築します。この戦略によって8の字型骨格を構築しようとすると、中央のクロスした部分における立体障害[注8)]や歪みのために、目的の反応が進

行しなかったり、望まない副反応が併発したりします。さらに、ボトムアップ型合成戦略による8の字型π共役分子の不斉合成は難易度が高く、過去に2例しか報告がありません。これらの合成上の課題が8の字型 π 共役分子の機能開拓を推進する上でのボトルネックとなっています。

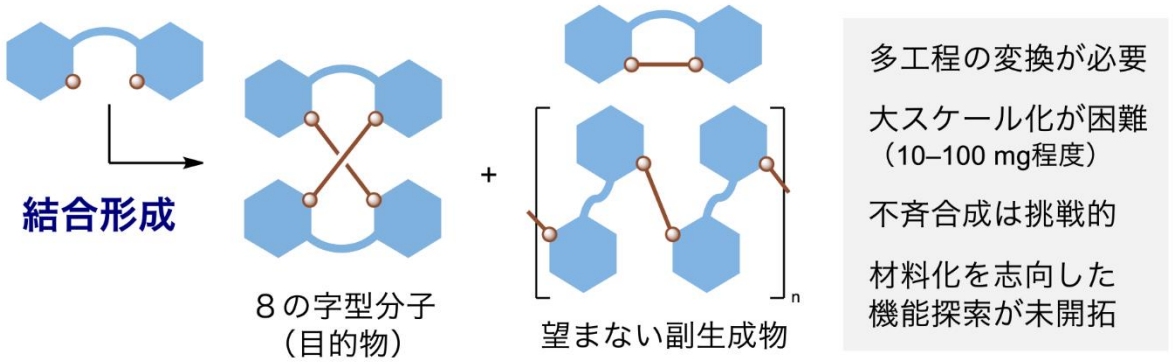


図2 ボトムアップ型合成戦略による8の字型 π 共役分子の合成

今回、研究グループは従来のボトムアップ型合成戦略とは真逆の合成戦略を考案し、市販の平面 π 共役分子であるジベンゾクリセン(DBC)の骨格内部の結合を開裂することで、8の字型 π 共役分子であるシクロビスビフェニレンカルボニル(CBBC)を合成する新手法を開発しました(図3)。具体的には、DBC にルテニウム触媒を用いたジヒドロキシ化[注9)]と、それに続く超原子化ヨウ素[注10)]触媒を用いたグリコール開裂[注11)]を施すことで、CBBC を高収率(88%)かつ大スケール(3.3g)で合成しました。さらには2段階目の反応に光学活性[注12)]な触媒を用いることで不斉合成の1つである速度論的光学分割[注13)]を達成し、光学活性な CBBC を鏡像体過剰率 94%ee という高いエナンチオ選択性で得ました。今回開発した合成手法は、各種置換基を有する DBC 類縁体や、DBC よりも共役系が大きなナノグラフェン[注14)]にも適用可能です。特に後者を原料として用いた反応では、従来のボトムアップ型合成戦略では構築が極めて難しい複雑にねじれた分子が創出されました。

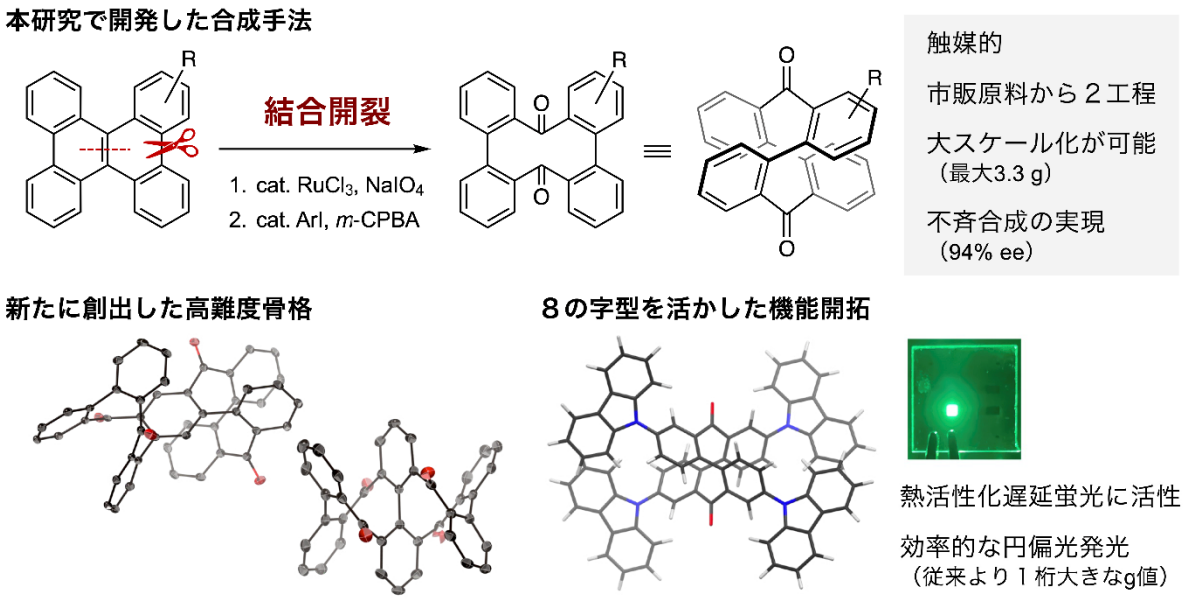


図3. 本研究の成果

さらに本研究では、CBBC の入手容易性を活かした機能化にも取り組みました。その結果、CBBC の周辺部に電子供与性のカルバゾールを導入した類縁体が熱活性化遅延蛍光に活性であるとともに、高い g 値[注3)]（1.0×10^{-2}）で円偏光発光を示すことがわかりました。このような分子は円偏光有機発光ダイオード用の発光材料として有望で、将来的に3D ディスプレイの発光素子や暗号通信材料としての利用が期待できます。

【成果の意義】

これまで新規 π 共役分子の合成は骨格の周辺部における分子変換を起点として実施されてきました。これに対して本研究では、π共役分子の骨格内部に焦点を当てるというシンプルな発想の転換によって、8の字型 π 共役分子の合成に関する複数の課題を解決しました。これまでにお椀型やリング型の構造を有する入手容易な非平面 π 共役分子が幅広い分野で応用されてきた点に鑑みると、今回開発した合成手法で与えられる8の字型 π 共役分子が拓く学際研究の将来性は極めて大きく、将来的な革新材料の創出につながると期待されます。

【付記】

本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業 基盤研究(B)「π共役分子の骨格内部の結合開裂を基盤とする新物質創製」(24K01467)、学術変革領域研究(A)「動的エキシトンの学理構築と機能開拓」(23H03947)、学術変革領域研究(A)「高密度共役の科学」(20H05867)、および科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 さきがけ「π共役分子の内部を探索空間とする未来材料の創製」(JPMJPR21Q7)の支援のもとで行われたものです。

【用語説明】

注1）π 共役分子：

多くの二重結合がつながった構造をもつ有機化合物。光を吸収したり発光したり電気を流したりする性質をもつ。有機トランジスタ、有機太陽電池、有機発光ダイオードにおいて本質的に重要な分子群。

注2）エナンチオ選択的、キラル、不斉合成：

右手と左手のように、鏡写しの関係にありつつもそれぞれを重ね合わせることができない性質をキラルという。ここで鏡写しの関係にある2つの化合物をエナンチオマーと呼ぶ。エナンチオマーのうち片方を化学的に与えることをエナンチオ選択的といい、そのような合成手法を不斉合成という。

注3）円偏光発光、g 値：

日常の光は右回りと左回りの円偏光が同じ割合で含まれているが、これらのうちどちらかに偏った光を発光する現象を円偏光発光という。偏りの度合いは g 値によって定量化され、その最大値は2である。

注4）ボトムアップ型合成戦略：

パズルを組み合わせるように、合成の標的とする分子の骨格をその部分構造をつなげることで逐次的に組み上げる合成戦略。

注5）熱活性化遅延蛍光：

ここでは特に、三重項励起状態（2つの電子スピンが平行な励起状態）に熱を与えてスピンを反転させて生じた一重項励起状態（2つの電子スピンが反平行な励起状態）が示す蛍光を指す。これを活用すると有機 EL の内部量子効率の理論限界が 25%から 100%に向上する。

注6）sp^2 炭素：

炭素から3つの結合が伸びている状態。特に歪みがない限り、3つの結合は同一平面状に存在する。

注7）D_2 対称：

x 軸、y 軸、z 軸のそれぞれに対して 2 回回転軸を有する対称性。キラルな構造を与える。

注8）立体障害：

原子同士がぶつかることで互いに反発すること。

注9）ジヒドロキシ化：

二重結合でつながった2つの炭素にそれぞれヒドロキシ基（OH 基）が結合し、もともと存在していた二重結合が単結合に変化する反応。

注10）超原子化ヨウ素：

多くの有機分子中のヨウ素は結合を1つのみ有するが、3つや5つの結合を有するヨウ素化合物も存在し、これらを超原子化ヨウ素と呼ぶ。

注11）グリコール開裂：

隣接した2つの炭素にそれぞれヒドロキシ基（OH 基）を有するジオールを出発原料として、その炭素–炭素間の結合を酸化的に開裂することでケトンへと変換する反応。

注12)光学活性:
直線偏光がある物質中を通過する際に、物質がその偏光面を左右いずれかに回転させる性質があること。片方のエナンチオマーが過剰にある状態をいう。
注13)速度論的光学分割:
ラセミ体(2つのエナンチオマーが1:1で混ざった混合物)を出発原料として用い、片方のエナンチオマーを選択的に変換する合成手法。
注14)ナノグラフェン:
グラフェンの部分構造となるような、数多くのベンゼン環が縮環した有機分子の総称。

【論文情報】
雑誌名:Journal of the American Chemical Society
論文タイトル:Inner-Bond-Cleavage Approach to Figure-Eight Macrocycles from Planar Aromatic Hydrocarbons
著者:用品 伶時(名古屋大学)、平野 純一朗(名古屋大学)、西本 絵美子(名古屋大学)、坂本 祐樹(名古屋大学)、田島 慶太(名古屋大学)、三鍋 駿介(名古屋大学)、ウヤヌク ムハメット(名古屋大学)、石原 一彰(名古屋大学)、井改 知幸(名古屋大学)、八島 栄次(名古屋大学)、大峰 拓也(大阪大学)、石割 文崇(大阪大学)、佐伯 昭紀(大阪大学)、Jinseok Kim(Yonsei University)、Juwon Oh(Soonchunhyang University)、Dongho Kim(Yonsei University)、Guanting Liu(九州大学)、安田 琢麿(九州大学)、忍久保 洋(名古屋大学)、福井 識人*(名古屋大学)(*は責任著者)
DOI: https://doi.org/10.1021/jacs.4c07985

【研究者連絡先】
名古屋大学 大学院工学研究科
講師 福井 識人(ふくい のりひと)
TEL:052-789-5115 FAX:052-789-5113
E-mail: fukui[at]chembio.nagoya-u.ac.jp

【報道連絡先】
名古屋大学 総務部 広報課
TEL:052-558-9735 FAX:052-788-6272
E-mail:nu_research[at]t.mail.nagoya-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課
TEL:03-5214-8404 FAX:03-5214-8432
E-mail:jstkoho[at]jst.go.jp

【JST 事業に関すること】
科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ
安藤 裕輔(あんどう ゆうすけ)
TEL:03-3512-3526　Fax:03-3222-2066
E-mail:presto[at]jst.go.jp